

令和 5 年 1 月 20 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02429

研究課題名(和文) ホットアトムと含水MoO<sub>3</sub>多孔体による<sup>99m</sup>Tc医療用放射性同位元素作製法開発研究課題名(英文) A production method of Tc-<sup>99m</sup> medical radioactive isotopes by hot atoms and hydrated MoO<sub>3</sub> porous targets

研究代表者

末松 久幸 (Suematsu, Hisayuki)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：30222045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：パルス通電加圧焼結、高圧・常圧加熱処理、パルス細線放電、蒸発法により、 $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>多孔体、 $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>デンドライトと $\beta$ -MoO<sub>3</sub>ウイスキーを作製し、これに対して中性子照射と通水試験を行った。Mo-<sup>99</sup>の水への抽出に関し、 $\beta$ -MoO<sub>3</sub>が最高の効率を示し、生成したMo-<sup>99</sup>の67%が水に移動したことが分かった。これは、 $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>と比べて $\beta$ -MoO<sub>3</sub>のMo-O層間距離が長く、水和物を形成できるために水分子が結晶中を移動しやすいこと、ウイスキーの一方方向の寸法がホットアトム効果によるMo-<sup>99</sup>のMoO<sub>3</sub>中の拡散距離3nmに近いことが理由と考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、高温濃NaOH溶液へのターゲット溶解での潜在的危険性や、Mo-98からMo-99の同位体分離技術の開発なしに、中性子照射した $\beta$ -MoO<sub>3</sub>ウイスキーターゲットを水に分散・フィルター濾過するだけでMo-<sup>99</sup>水溶液を抽出する技術の開発に成功した。これにより、Mo-<sup>99</sup>とその娘核種であるTc-<sup>99m</sup>の医療用放射性同位体製剤の、国内安定供給法確立に道を拓いた。本技術は、高濃縮U-235燃料を用いた原子炉を必要とせず、世界の核拡散防止にも大きな貢献が可能と考えられる。

研究成果の概要(英文)：Alfa-MoO<sub>3</sub> porous sintered bodies, alfa-MoO<sub>3</sub> dendrites and beta-MoO<sub>3</sub> whiskers were prepared and irradiated by neutrons. After the irradiation, they were dispersed in water. beta-MoO<sub>3</sub> whiskers showed the highest recovery ratio of Mo-<sup>99</sup> into water of 67%. These results were thought to be caused by the long Mo-O interlayer distance, the hydration property and the short width of beta-MoO<sub>3</sub> whiskers, in which water and <sup>99</sup>Mo can easily diffuse. In this research, a novel Mo-<sup>99</sup> production method only disperse the neutron irradiated target in water has been developed.

研究分野：材料科学

キーワード：医療用放射性同位体 ホットアトム

## 1. 研究開始当初の背景

心臓、骨肉腫の診断などに用いられる  $^{99m}\text{Tc}$  は、 $^{99}\text{Mo}$  の崩壊で生まれる医療用放射性同位元素である。この  $^{99}\text{Mo}$  は、高濃縮  $^{235}\text{U}$  を核燃料とする研究炉の核分裂生成物から分離・利用されている。高濃縮  $^{235}\text{U}$  核燃料は、発電用軽水炉の 5%濃縮  $^{235}\text{U}$  核燃料と異なり、原爆転用の懸念があり、核セキュリティの観点からこれを使える研究炉が少なく新造も出来ない。このため、高濃縮  $^{235}\text{U}$  核燃料を使わずにすむ、国内での安定的な製造法開発が求められている。

これを受けて、日本原子力研究開発機構 (JAEA) には、天然 Mo の 24% の同位体である  $^{98}\text{MoO}_3$  ターゲットを中性子照射して、 $(n,\gamma)$  反応で  $^{99}\text{Mo}$  を製造する計画がある。生成した  $^{99}\text{Mo}$  の回収のためには、ターゲット全量を一旦高温濃 NaOH 水溶液に溶解する必要があり、潜在的な危険性を有していた。さらに、溶解後の NaOH 水溶液中の Mo イオンのほとんどは  $^{98}\text{Mo}$  であり、この中から  $^{99}\text{Mo}$  のみ選択的に同位体分離する樹脂の開発が必要であった。このため、ターゲット溶解が不要な  $^{99}\text{Mo}$  の回収方法ができないかという強い要請が生じた。

代表者等による予備実験で、 $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  粒子に中性子照射した後水に分散すると、水に不溶な  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  から  $^{99}\text{Mo}$  が水に移動することが判明した。これは  $\gamma$  線の反跳エネルギーで  $\text{MoO}_3$  の結合を切断し、イオンの価数変化させるホットアトム効果の表れであると代表者等は考えた。このホットアトム効果でターゲット表面に水溶性の  $^{99}\text{Mo}$  を移動させ、通水のみによって回収する技法の可能性を指摘したことが本研究の背景であった。一方、モンテカルロ法による計算結果から、Mo の  $\text{MoO}_3$  中での拡散距離は 3nm と分かったため、 $\text{MoO}_3$  粒子中心から 3nm で表面に達するような微構造を持ち、かつフィルターで水と容易に分離可能な多孔体、ウイスキー、デンドライト結晶がターゲット材料として好適であると着想した。

## 2. 研究の目的

本研究は、 $(n,\gamma)$  反応による  $^{99m}\text{Tc}$  の安定供給のため、中性子照射用ターゲット開発と水による  $^{99}\text{Mo}$  の抽出法構築を目的とし、下記の項目について実験・計算を行った。

- (1)  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  多孔体作製
- (2)  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  デンドライト作製
- (3)  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ウイスキー作製と反応性測定
- (4) ターゲットの中性子照射と水による  $^{99}\text{Mo}$  抽出

## 3. 研究の方法

### (1) $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 多孔体作製

パルス通電加熱焼結 (PECS) を用いた低温焼結法と、NaCl と共に焼結した後水溶解法、高圧合成法、Mo 金属線の酸化法の 4 つの方法を試みた。最も好適であった Mo 金属線の酸化法では、Mo 金属線を大気中 500-550°C で 7 時間加熱し、Mo- $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  線を作製した。

### (2) 気相-固相 (V-S) 法による $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ デンドライト作製

$\alpha$ - $\text{MoO}_3$  粉末を、自作した徐冷領域の長い管状炉の高温部に静置した。これを Ar フロー中 800-1000°C で加熱し、この内壁に成長したデンドライトを回収した。相は XRD で、形態は SEM で観察を行った。

### (3) $\beta$ - $\text{MoO}_3$ ウィスカー作製と反応性測定

パルス細線放電法と V-S 法により  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ウィスカーを成長させた。V-S 法では、管状炉で  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  粉末を 750-1000°C に加熱し、Ar フローおよび真空排気で 60kPa を維持し、 $\text{MoO}_3$  蒸気を急冷させた。

### (4) ターゲットの中性子照射と水による $^{99}\text{Mo}$ 抽出

金属線酸化法で作製した  $\text{Mo}$ - $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  線、(2)で作製した  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  デンドライト、(3)で作製した  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ウィスカー、および比較用の  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  粉末 0.3-1.0g を、京都大学研究用原子炉 (KUR) とベトナム原子力研究所 (DNRR) で中性子照射した。KUR では  $3 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \text{s}$  で 20 分間、DNRR では  $1.1 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \text{s}$  で 108 と 91 時間中性子照射した。それぞれの照射後の試料 (固体試料) は数日冷却の後、おのおのの一部をろ紙に固定し、 $\gamma$  線検出器で放射能測定を行った。この後、固体試料を 0.02g/ml の割合で水に分散し、20 時間静置後遠心分離機と濾過により溶液 (溶液試料) を得た。この溶液をろ紙にしみこませ、放射能測定を行った。この時間差による半減期 66 時間の  $^{99}\text{Mo}$  の崩壊を考慮するため、固体試料の放射能測定時に存在したであろう溶液試料の放射能を推定した。

放射能測定の後、誘導結合プラズマ発光-質量分析 (ICP-MS) にて、溶液試料中の  $^{98}\text{Mo}$  安定同位体の濃度を測定し、これと放射能から算出した  $^{99}\text{Mo}$  濃度を比べることによりホットアトム効果を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 多孔体作製

Fig. 1 に金属線酸化法で作製された  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  多孔体の SEM 像を示す。線の表面には  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  に特徴的な板状結晶多数が見られ、多孔体を形成していることが分かる。一方、これをはがした内部には、緻密な金属  $\text{Mo}$  線が残存していることが分かった。

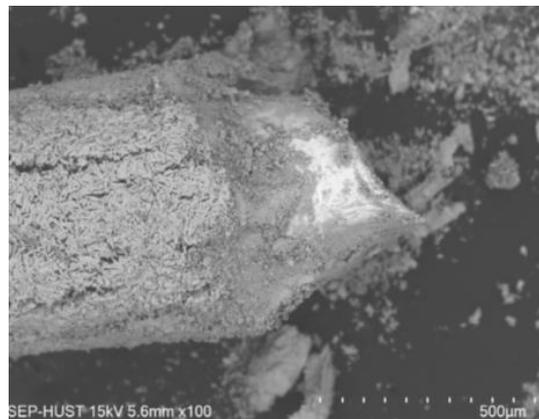


Fig. 1 金属線酸化法で作製された  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  多孔体の SEM 像

### (2) $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ デンドライト作製

Fig. 2 に  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  デンドライトの SEM 像を Fig. 12 に示す。最大 6mm 長のデンドライトが見られた。 $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  のウィスカー成長は報告例があるが、デンドライト結晶の成長は本研究で初めて行われた。この  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  デンドライトを中性子照射に使用することにした。

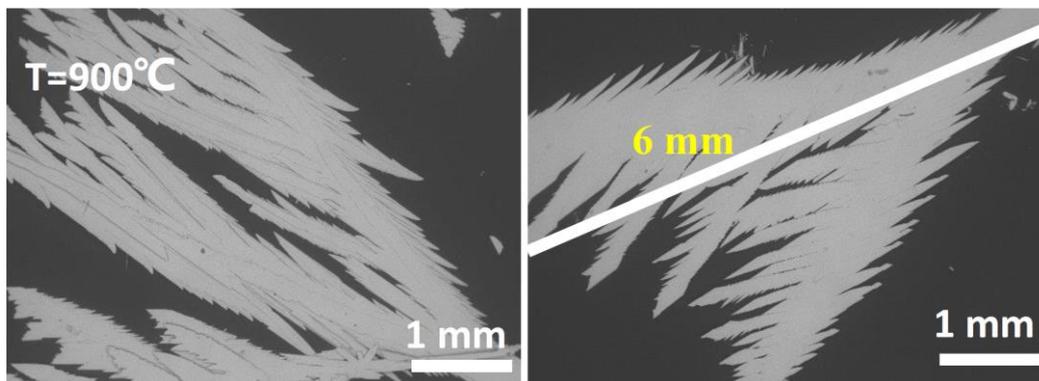


Fig. 2  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  デンドライトの SEM 像

### (3) $\beta$ - $\text{MoO}_3$ ウィスカー作製と反応性測定

V-S 法により作製された  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ウィスカーのこの SEM 像を Fig. 3 に。格子像を Fig. 4 に示す。長さ 300nm、幅数 nm の多数のウィスカーが見られる。この格子像を Fig. 18 に示す。面間隔と角度から、このウィスカーは  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  からなることが分かった。 $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ウィスカーは本研究で初めて作製された。このウィスカーは、フィルターで溶液中から分離できるほどの長さがあるうえ、幅が  $^{99}\text{Mo}$  ホットアトムのも  $\text{MoO}_3$  中での拡散距離と同程度で、かつ水和可能なため水への  $^{99}\text{Mo}$  の移動が期待され、中性子照射に使用することとした。

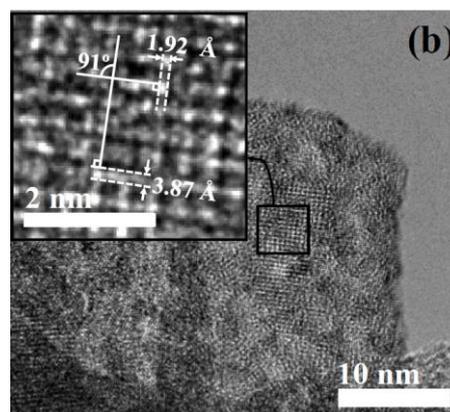
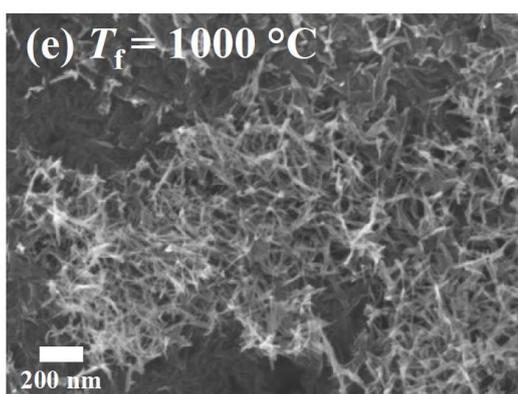


Fig. 3  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ウィスカーの SEM 像

Fig. 4  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ウィスカーの格子像

### (4) ターゲットの中性子照射と水による $^{99}\text{Mo}$ 抽出

固体試料の  $\gamma$  線スペクトルを Fig. 4 に示す。 $^{99}\text{Mo}$  と、この崩壊で生じた  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  のピークが見られる。標準試料からの  $\gamma$  線強度から検量線を作製し、このスペクトルの強度から  $^{99}\text{Mo}$  放射能を算出した。固体試料と溶液試料の放射能を Table 2 に示す。この比から、固体試料から溶液試料へ移動した  $^{99}\text{Mo}$  の割合を算出した。 $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  粉末と比較し、 $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  多孔体・デンドライトでの割合はほぼ代わらなかったが、 $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ウィスカーで生成した  $^{99}\text{Mo}$  の 66.8% が溶液試料に移動したことが分かった。

Table 3 に、安定同位体である  $^{98}\text{Mo}$  の濃度を ICP-MS で測定した結果を示す。固体試料中の  $^{98}\text{Mo}$  の量との割合と、Table 2 での  $^{99}\text{Mo}$  の割合を比較した。すべての試料において、 $^{99}\text{Mo}$  の割合は  $^{98}\text{Mo}$  の割合より高く、ホットアトムにより  $^{99}\text{Mo}$  が試料表面に移動したか価数変化したかによって選択的に溶液試料に移動したことが分かった。なかでも  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ウィスカーターゲットはその効果が 1 桁高いことが判明した。

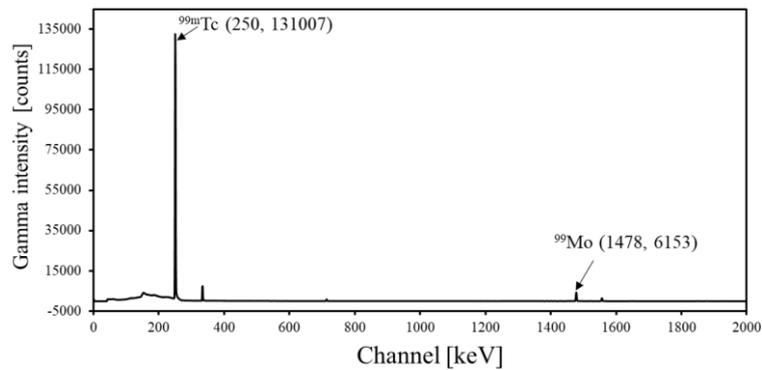


Fig. 4 固体試料の $\gamma$ 線スペクトル

Table 2 中性子照射後の粉末・溶液試料の $^{99}\text{Mo}$ の放射能

ターゲット	中性子照射施設	放射能 (固体試料)	放射能 (溶液試料)	固体から溶液試料へ 移動した割合： $^{99}\text{Mo}$
$\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 多孔体	DNRR	0.72MBq	0.020MBq	2.8%
$\alpha$ - $\text{MoO}_3$ デンドライト	KUR	2.38MBq	0.031MBq	1.3%
$\beta$ - $\text{MoO}_3$ ウイスキー	KUR	2.20MBq	1.47MBq	66.8%
$\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 粉末 (比較)	DNRR	1.06MBq	0.041MBq	3.9%

Table 3 放射能と ICP-MS 測定から得た中性子照射前後の各ターゲット分散後の溶液試料中に移動した Mo 同位体の割合

ターゲット	固体から溶液試料へ 移動した割合： $^{98}\text{Mo}$	固体から溶液試料へ 移動した割合： $^{99}\text{Mo}$
$\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 多孔体	0.0013%	2.8%
$\alpha$ - $\text{MoO}_3$ デンドライト	0.00002%	1.3%
$\beta$ - $\text{MoO}_3$ ウイスキー	0.0011%	66.8%
$\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 粉末 (比較)	0.0009%	3.9%

以上のように、各種  $\text{MoO}_3$  ターゲットへの中性子照射による(n, $\gamma$ )反応のホットアトム効果で、生成した $^{99}\text{Mo}$ がターゲットから水に移動すること、その際 $\beta$ - $\text{MoO}_3$ ウイスキーターゲットでは、水和しやすさや一方の寸法がホットアトムの拡散距離と同程度のために、 $^{99}\text{Mo}$ が水に移動しやすいことが示された。この $\beta$ - $\text{MoO}_3$ ウイスキーは長さが300nmと長く、フィルターで水と分離が容易であることから、中性子照射後に $^{99}\text{Mo}$ の大部分を含む溶液試料を得やすいことが分かった。

前述のように、世界で使われているほとんどの $^{99}\text{Mo}$ は、(n,f)法により高濃縮 $^{235}\text{U}$ 燃料を使った原子炉の使用済み核燃料の再処理で抽出されており、代替法による国内生産が求められてきた。本研究により $\beta$ - $\text{MoO}_3$ ウイスキーの中性子照射・水分散・フィルター分離を行えば、溶液中に大部分の $^{99}\text{Mo}$ を抽出できると分かった。この際、他の技術を新たに開発することなく医療機関に送付できる。この結果により、核セキュリティーや放射性同位元素取扱リスクがほとんどない(n, $\gamma$ )法による $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ 国内安定生産への道を拓いた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 N. M. Chu, N. D. Hieu, D. T. M. Dung, R. Sarathi, T. Nakayama, and H. Suematsu	4. 巻 102
2. 論文標題 Synthesis of Molybdenum Carbide Nanoparticles by using a Pulse Wire Discharge Method in Kerosene and Argon Ambience	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Ceram. Soc.	6. 最初と最後の頁 7108-7115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.16621	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 N. M. Chu, N. D. Hieu, T. M. D. Do, T. Nakayama, K. Niihara and H. Suematsu	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of Metastable Monoclinic Beta Molybdenum Trioxide Nanoparticles by Pulsed Wire Discharge	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SCCC02
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab48b8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Suematsu, S. Sato, T. Nakayama, T. Suzuki, K. Niihara, M. Nanko and K. Tsuchiya	4. 巻 8
2. 論文標題 Two-step-pressurization Method in Pulsed Electric Current Sintering of MoO <sub>3</sub> for Production of <sup>99m</sup> Tc Radioactive Isotope	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Asian Ceram. Soc.	6. 最初と最後の頁 1154-1161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2020.1824326	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 N. M. Chu, N. D. Hieu, T. M. D. Do, T. Nakayama, K. Niihara, H. Suematsu	4. 巻 18
2. 論文標題 Synthesis of -MoO <sub>3</sub> Nanowhiskers from Core/shell Molybdenum/molybdenum Oxide Wire by Pulsed Wire Discharge	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inter. J. Appl. Ceram. Technol.	6. 最初と最後の頁 889-901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/ijac.13684	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 N. M. Chu, N. D. Hieu, T. M. D. Do, T. Nakayama, K. Niihara and H. Suematsu	4. 巻 61
2. 論文標題 Hydration Process of -MoO <sub>3</sub> Powder	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SB101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac2a72	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. M. Chu, N. D. Hieu, T. M. D. Do, T. Nakayama, K. Niihara, and H. Suematsu	4. 巻 105
2. 論文標題 Synthesis of -MoO <sub>3</sub> Whiskers by a Thermal Evaporation Method with Oxygen Gas Flow	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Am. Ceram. Soc.	6. 最初と最後の頁 1622-1628
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.18192	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. H. Nguyen, M. C. Ngo, Y. Tokoi, T.-M.-D. Do, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara	4. 巻 104
2. 論文標題 Nanoparticle Synthesis of Transition-metal Borides by Pulsed Discharge of Compacted Powder	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Am. Ceram. Soc.	6. 最初と最後の頁 4351-4367
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.17780	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. D. Nguyen, T. Sasaki, C. M. Ngo, Y. Tokoi, T.-M.-D. Do, T. Nakayama, H. Suematsu, and K. Niihara	4. 巻 130
2. 論文標題 Equation to Determine the Sizes of Various Light and Heavy Metallic Nanoparticles Prepared by Pulsed Wire Discharge	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 185901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0064989	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 H. Suematsu, M. Seki, T. M. D. Do, M. Nanko, T. Suzuki, D. V. Dong T. Nakayama and K. Niihara
2. 発表標題 MoO <sub>3</sub> porous materials for neutron irradiation targets for production of <sup>99</sup> Mo/ <sup>99m</sup> Tc
3. 学会等名 43th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, USA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Suematsu, S. Sato, T. Q. Thang, M. Nanko, T. M. D. Do, T. Nakayama and K. Niihara
2. 発表標題 Two-step pressurization method in pulsed electric current sintering of dense and porous MoO <sub>3</sub> targets for <sup>99</sup> Mo/ <sup>99m</sup> Tc radioactive isotope production
3. 学会等名 8th International Congress on Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 モリブデン-99製造用ターゲット材料及びその製造方法	発明者 末松久幸、N. M. Chu 他	権利者 JAEA、末松久幸、N. M. Chu 他
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-63746	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

成果として公表したN. M. Chu, et al., J. Am. Ceram. Soc., 105 (2022) 1622は、Best paper awardに選定された。さらに、D. Nguyen, et al, J. Appl. Phys., 130 (2021) 185901は、Editor's Pickに選ばれ、双方学界から高く評価された。
---

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鈴木 達也 (Suzuki Tatsuya) (70323839)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授  (13102)	
研究分担者	南口 誠 (Nanko Makoto) (90272666)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授  (13102)	
研究分担者	Do T. M. Dung (T. M. Dung Do) (90638420)	長岡技術科学大学・工学研究科・助教  (13102)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ゲン (Nguyen T.B.)	ベトナム原子力研究所	
研究協力者	ゲン (Nguyen V.T.)	ハノイ工科大学	
研究協力者	藤田 善貴 (Fujita Yoshitaka)	日本原子力研究開発機構	
研究協力者	サラチ (Sarathi R.)	インド工科大学マドラス校	

## 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
インド	インド工科大学マドラス校			
ベトナム	ベトナム原子力研究所	ハノイ工科大学		